

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 31 JAN 2005

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 005 404.5

Anmeldetag: 03. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung
von Guanidinium-Salzen

IPC: C 07 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stark

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Verfahren zur Herstellung von Guanidinium- Salzen

Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen

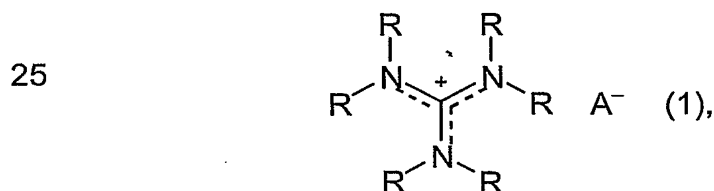
- Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen mit einem Anion, ausgewählt aus der Gruppe Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat und Zwischenverbindungen bei diesem Verfahren.
- Guanidinium-Salze sind aufgrund ihrer Eigenschaften ideale Verbindungen zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten, nicht-wässrige Elektrolyte, Phasentransferkatalysatoren oder grenzflächenaktive Stoffe. Das Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten wird intensiv erforscht, da die Anwendungsmöglichkeiten vielfältig sind. Übersichtsartikel zu Ionischen Flüssigkeiten sind beispielsweise R. Sheldon „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407; M.J. Earle, K.R. Seddon „Ionic liquids. Green solvent for the future“, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), 1391-1398; P. Wasserscheid, W. Keim „Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse“, *Angew. Chem.*, 112 (2000), 3926-3945; T. Welton „Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.*, 92 (1999), 2071-2083 oder R. Hagiwara, Ya. Ito „Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions“, *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221-227).
- Nach den klassischen Verfahren können Guanidinium-Salze durch Protonierung von Guanidinen mit starken Säuren oder durch Alkylierung von Guanidinen mit Alkylierungsreagenzien wie beispielsweise Alkyltriflat hergestellt werden. Die Guanidin-Einheit kann hierbei über vielfältige Methoden erhalten werden, beispielsweise durch Umsetzung von Aminen mit Thioharnstoffen, Chlorformamidiniumchloriden oder Aminoiminomethansulfonsäuren, wobei die Synthese von komplex

substituierten Guanidinen oft kompliziert und/oder aufwendig ist (D. A. Powell, *J. Org. Chem.*, 68 (2000), 2300-2309; D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1982), 2085-2090).

- 5 Guanidinium-Chloride können auch direkt durch Reaktion von Phosgeniminiumchlorid mit einem sekundären Amin erhalten werden (T. Schlama et al, *J. Org. Chem.*, 62 (1997), 4200-4202). Die Umsetzung zu Guanidinium-Salzen mit Anionen wie beispielsweise Hexafluorphosphat, Tetrafluorborat oder Bistrifluormethansulfonimidat entspricht einer
- 10 Umsalzung, wie aus N.M.M Mateus et al, *Green Chemistry*, 5 (2003), 347-352 bekannt. Nachteilig bei dieser Umsalzung ist hierbei, dass die Endprodukte mit Chloridionen verunreinigt sind, da die Abtrennung der parallel entstehenden Ammoniumchloride oft sehr schwierig ist.
- 15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen ohne Verwendung eines Guanidins als Edukt zur Verfügung zu stellen, welches Salze in hoher Reinheit liefert.

- 20 Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Guanidinium-Salze der Formel (1)



worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

- 30 Wasserstoff,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

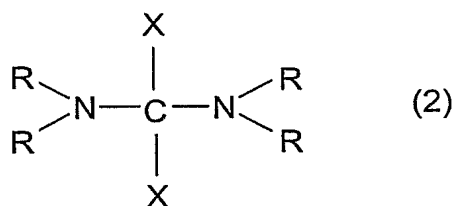
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

5 wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte
10 Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen,
15 gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und

20 A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist, mit der Maßgabe, dass nicht alle sechs Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind,

25 durch Umsetzung einer Dihalogenverbindung der Formel (2)



30 worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

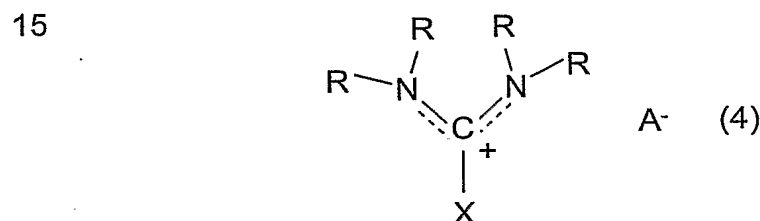
mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind,

mit einer Verbindung der Formel (3)

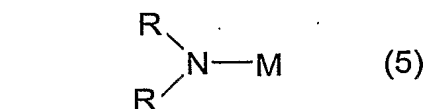


worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt^+ ein Proton, $\text{R}''_3\text{Si}$, Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann, wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

und anschließender Reaktion der erhaltenen Verbindung der Formel (4)



wobei die Substituenten R, X und A^- eine bei Formel (1) oder (2) angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel (5)



25 wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und

M Wasserstoff, $\text{R}''_3\text{Si}$, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und

R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

30 hergestellt werden können.

Als Substituenten R des Guanidinium-Kations kommen dabei neben Wasserstoff in Frage: C₁- bis C₂₀-Alkylgruppen, insbesondere Alkylgruppen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen, und gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch aromatische, C₃- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Die sechs Substituenten R des Guanidinium-Kations können dabei gleich oder verschieden sein, wobei nicht alle sechs Substituenten gleich Wasserstoff sein dürfen.

10

Die C₁-C₆-Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl. Gegebenenfalls Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl.

15

Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-Atomen sind daher Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl, Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl, Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, welche mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe oder die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe auch mit Halogenatomen wie F, Cl, Br oder I, insbesondere F oder Cl, CN oder NO₂ substituiert sein kann.

20

25

Ferner können die Substituenten R ein oder zwei, einander nicht benachbarte Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe O, C(O), C(O)O, S, S(O), SO₂, SO₂O, N, N=N, NH, NR', PR', P(O)R', P(O)R'O, OP(O)R'O und PR'₂=N enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, gesättigtes oder teilweise

30

ungesättigtes C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, sein kann.

Die Phenylgruppe kann hierbei durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl,
 5 NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃, C(O)O-C₁-
 C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, COOH,
 C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H oder NHC(O)R' substituiert
 sein, wobei X' F, Cl oder Br und R' eine zuvor angegebene Bedeutung hat,
 beispielsweise, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-,
 10 m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-
 Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-
 Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-
 Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl,
 o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-
 15 (Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-
 Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter
 bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-,
 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder
 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-,
 20 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder
 3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl
 oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

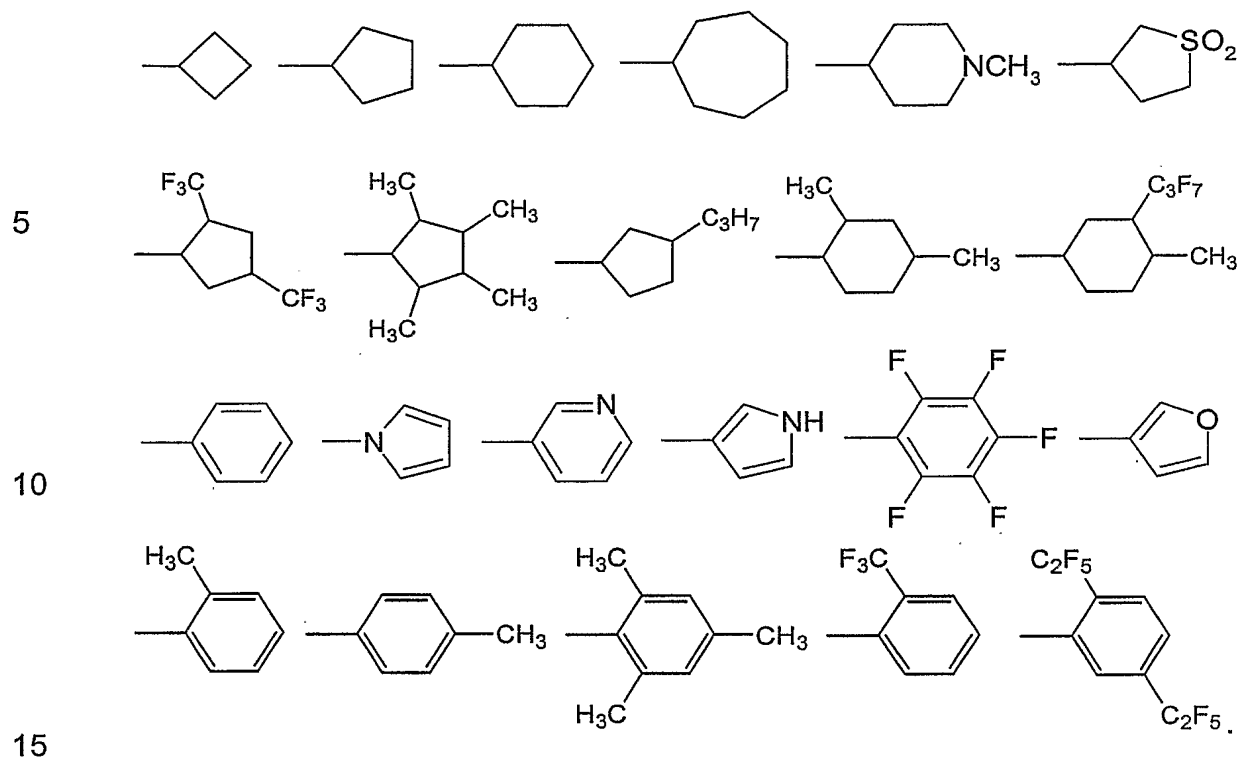
Als Heterocyclus wird ein gesättigter oder ungesättigter mono- oder
 25 bicyclischer heterocyclischer Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern verstanden,
 wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können
 und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁-
 bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃,
 SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-
 30 Dialkylamino, COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂X', SO₂NR'₂, SO₃H oder
 NHC(O)R' substituiert sein kann, wobei X' und R' eine zuvor angegebene
 Bedeutung haben.

Der heterocyclische Rest ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isloxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isythiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothieryl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolinyl oder 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl.

20

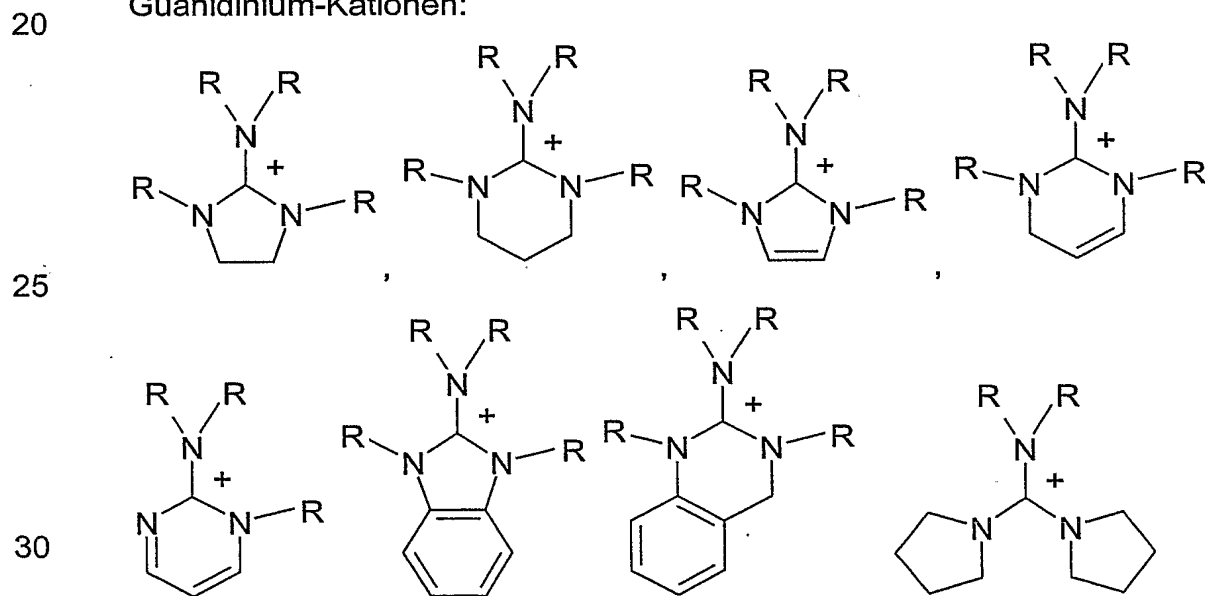
Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R des Guanidinium-Kations:

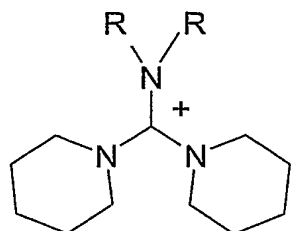
-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, -SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -CN, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, -N(CH₃)CF₃, -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CF₂H)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,



Bis zu vier Substituenten R können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Kationen entstehen.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für solche Guanidinium-Kationen:

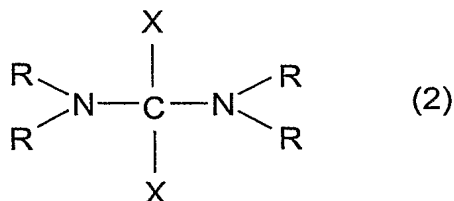




5 oder , wobei die Substituenten R eine zuvor
angegebene oder besonders bevorzugte Bedeutung haben kann.
Gegebenenfalls können die Carbocyclen oder Heterocyclen der zuvor
angegebenen Guanidinium-Kationen noch durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis
10 C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃,
C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino,
COOH, C(O)NR'₂, SO₂OR', SO₂NR'₂, SO₂X', SO₃H oder NHC(O)R'
substituiert sein, wobei X' und R' eine zuvor angegebene Bedeutung
haben, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder unsubstituierter
oder substituierter Heterocyclus substituiert sein.

15

Dihalogenverbindungen der Formel (2),



20

worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene oder eine
bevorzugte Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,
mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig
25 Wasserstoff sind,

25

sind in der Regel kommerziell erhältlich oder können nach
Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den
Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder aus K. Ohno et al., *Heterocycles*, 59
30 (2003), 317-322, A.A. Kolomeitsev et al., *J. Fluorine Chem.*, 103 (2000),
159-162 oder H. Wittmann et al, *Eur. J. Inorganic. Chem.*, 8 (2001), 1937-

30

1948 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (2), wobei X F oder Cl bedeutet, ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (2), wobei X Cl bedeutet.

Die Verbindungen der Formel (3)



worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt^+ ein Proton, R''_3Si , Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann, wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

sind in der Regel ebenfalls kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd, 1995, EP 0929558 B1 oder US 6,423,454 für Fluoralkylphosphate, EP 1174941, EP 1205480 oder EP 1229038 für Fluoralkylborate bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Kt^+ ist beispielsweise NH_4^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^+ oder Hg^{2+} , besonders bevorzugt NH_4^+ , H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ oder Ca^{2+} , wobei die Ladung in der jeweiligen Salzform der Formel (3) ausgeglichen vorliegt. Für ein zweiwertiges Kation werden zum Ladungsausgleich zwei einwertige Anionen der Formel A^- benötigt. Für den Ladungsausgleich eines zweiwertigen Anions werden zwei einwertige

Kationen Kt^+ benötigt. Die Maßgabe des Ladungsausgleichs gilt selbstverständlich auch für Verbindungen der Formel (1) und Formel (4).

5 Das Anion A^- wird aus der Gruppe Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ausgewählt.

10 Bevorzugt werden Anionen A^- der Formeln
 $[R^1OSO_3]^-$, $[R^1SO_3]^-$, $[R^FSO_3]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(R^FSO_2)_2N]^-$,
 $[(R^FSO_2)(R^FCO)N]^-$, $[(R^FSO_2)_3C]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, $[R^1CH_2C(O)O]^-$,
 $[R^FC(O)O]^-$, $[P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]^-$, $[P(C_6F_5)_yF_{6-y}]^-$, $[R^1_2P(O)O]^-$,
 $[R^1P(O)O_2]^{2-}$, $[R^F_2P(O)O]^-$, $[R^FP(O)O_2]^{2-}$, $[BF_{4-z}R^F_z]^-$, $[BF_{4-z}(CN)_z]^-$,
 $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(OR^1)_4]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[(CN_3)C]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$,
 15 $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ und $[NO_3]^-$ ausgewählt,

worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von
 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 20 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
 perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

25 wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und
 wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -
 30 O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen

können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

5

worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

10

geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

15

wobei die Substituenten R¹ teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und

Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei die Substituenten R¹ paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

20

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R¹, die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch

Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH-

25

oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet

30

und die Variablen

n 1 bis 20,

m 0, 1, 2 oder 3,
y 0, 1, 2, 3, oder 4,
z 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

5 Als organische Gruppen R^F bzw. R^1 des Anions kommen dabei in Frage:
C₁- bis C₂₀-, insbesondere C₁- bis C₁₂-Alkylgruppen, C₂- bis C₂₀-,
insbesondere C₂- bis C₁₂-Alkenylgruppen oder gesättigte oder ungesättigte,
d.h. auch aromatische, C₃- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die mit C₁- bis C₆-
Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Als
10 organische Gruppen für R^1 kommen noch C₂- bis C₂₀-, insbesondere C₂-
bis C₁₂-Alkynylgruppen in Frage.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise
Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-
15 Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, -C₉H₁₇, -C₁₀H₁₉ bis -C₂₀H₃₉;
vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner
bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei
20 auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist
beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-
Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, -C₉H₁₅, -C₁₀H₁₇ bis -C₂₀H₃₇,
vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-
Pentinyl oder Hexinyl.

25 Die Gruppen R^F sind perfluoriert, d.h. alle Kohlenstoffatome sind nicht mit
Wasserstoff, sondern mit Fluoratomen abgesättigt. Die Gruppen R^1 können
teilweise mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, CN oder
NO₂ substituiert sein.

30

Für den Fall, dass mehrere R^F bzw. R^1 in einem Anion vorhanden sind, können diese auch paarweise derart durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein, dass mono- oder bicyclische Anionen entstehen.

5 Ferner können die Substituenten R^F ein oder zwei, einander nicht benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Atome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- oder die Endgruppen R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder
10 perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus sein kann.

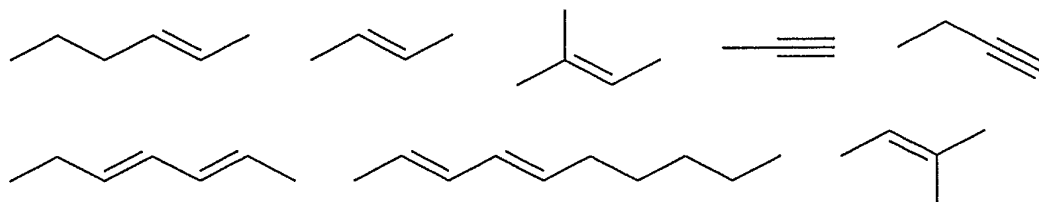
Ferner können die Substituenten R^1 ein oder zwei, einander nicht
15 benachbarte und nicht zum Heteroatom α -ständige Atome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl,
20 C₃- bis C₇-Cycloalkyl, ein unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl, inklusive -C₆F₅, oder ein unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus sein kann.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R^1
25 bzw. R^F des Anions:

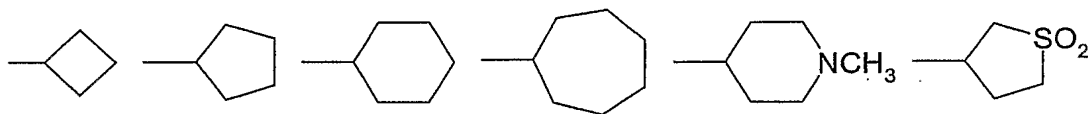
-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅,
-C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -CH₂OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃,
-C₂H₄OCH(CH₃)₂, -CH₂SCH₃, -CH₂SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅,
-C₂H₄SCH(CH₃)₂, -CH₂S(O)CH₃, -CH₂SO₂CH₃, -C₂H₄SO₂C₂H₅,
30 -C₂H₄SO₂C₃H₇, -CH₂SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -CH₂OSO₂CH₃,
-CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃,
-CH₂N(CH₃)₂, -C₂H₄N(CH₃)C₃H₅, -C₂H₄O-C₄H₈-O-C₄H₉,

-C₂H₄S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇,
 -C(CFH₂)₃, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃,
 CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CHCH₃, -
 CH₂CH=CHCH₃, -CH=CHN(CH₃)CH₃,

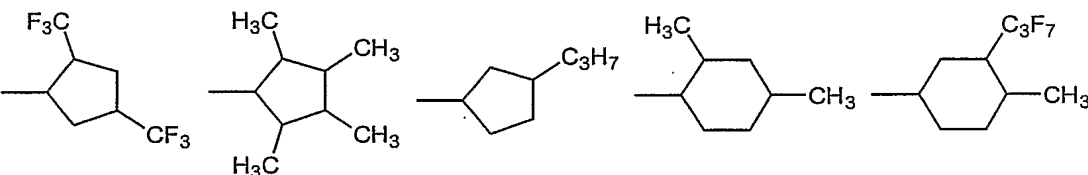
5



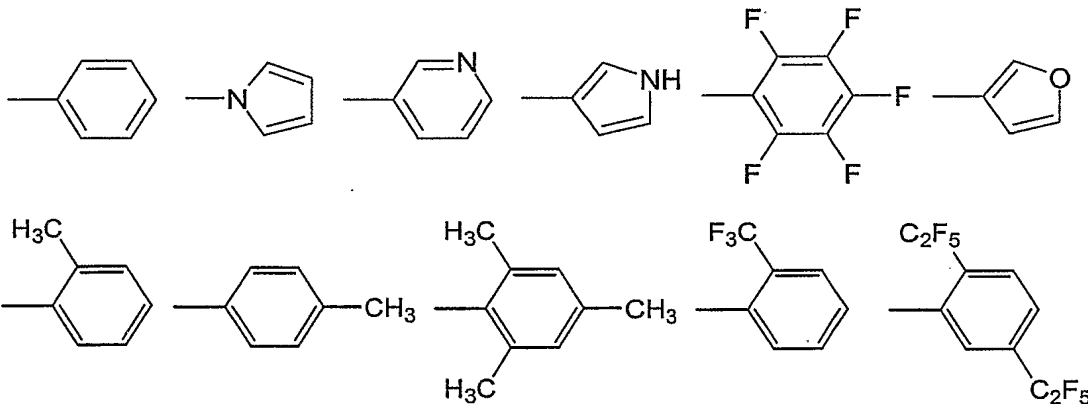
10



15



20



25

-CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂OSO₂CF₃, -CF₂N(CF₃)CF₃,
 -CF₂OCF₃, -CF₂S(O)CF₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, CF=CF₂,
 -C(CF₃)=CFCF₃, -CF₂CF=CFCF₃, -CF=CFN(CF₃)CF₃ oder -CF₂SO₂F.

30

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind in folgenden einige Beispiele
 für Anionen A⁻ angegeben: [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [(CN)₃C]⁻,
 [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,
 [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,

$[(C_2F_5SO_2)(CF_3CO)N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_3C]^-$,
 $[(FSO_2)_3C]^-$, $[CH_3C(O)O]^-$, $[C_2H_5C(O)O]^-$, $[CF_3C(O)O]^-$, $[CF_3CF_2C(O)O]^-$,
 $[PF_6]^-$, $[P(C_2F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_4F_9)_3F_3]^-$, $[P(CF_3)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]^-$,
 $[P(C_2F_3H_2)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]^-$, $[P(C_6F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_3F_7)_3F_3]^-$,
5 $[P(C_2F_5)_2F_4]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[P(C_6F_5)_2F_4]^-$,
 $[(CH_3)_2P(O)O]^-$, $[CH_3P(O)O_2]^{2-}$, $[(CF_3)_2P(O)O]^-$, $[CF_3P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$,
 $[BF_3(CF_3)]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$,
 $[BF_3(CN)]^-$, $[BF_2(CN)_2]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(OCH_3)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$,
10 $[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_4)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_2)_2]^-$, $[B(O_2C_6H_4)_2]^-$,
 $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[SiF_6]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$.

Bevorzugte Anionen A^- sind $[CH_3OSO_3]^-$, $[CH_3SO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$,
 $[C_8H_{17}SO_3]^-$, $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, $[C_2F_5SO_3]^-$, $[PF_6]^-$, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$,
 $[(C_2F_5)_2PF_4]^-$, $[(C_4F_9)_3PF_3]^-$, $[(C_3F_7)_3PF_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$,
 15 $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)_3F_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$,
 $[N(CF_3)_2]^-$, $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind
 $Na[SO_3CH_3]$, HSO_3CH_3 , $Na[SO_3CF_3]$, HSO_3CF_3 , $Ca[SO_3CF_3]_2$,
 20 $(CH_3)_3Si[SO_3CF_3]$, $CH_3C_6H_4SO_3H$, $Na[C_2H_5SO_3]$, $C_2H_5SO_3H$,
 $Na[CF_3CF_2SO_3]$, $C_2F_5SO_3H$, $Li[(CF_3SO_2)_2N]$, $H[(CF_3SO_2)_2N]$,
 $Li[(C_2F_5SO_2)_2N]$, $Li[(CF_3SO_2)_3C]$, $H[(CF_3SO_2)_3C]$, $Li[(C_2F_5SO_2)_3C]$,
 $K[(FSO_2)_3C]$, $Na[CH_3C(O)O]$, CF_3COOH , $Na[C_2H_5C(O)O]$,
 $H[CF_3CF_2C(O)O]$, $H[PF_6]$, $H[P(C_2F_5)_3F_3]$, $H[P(CF_3)_3F_3]$,
 25 $H[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]$, $H[P(C_2F_3H_2)_3F_3]$, $H[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]$, $H[P(C_6F_5)_3F_3]$,
 $H[P(C_3F_7)_3F_3]$, $H[P(C_2F_5)_2F_4]$, $H[(C_2F_5)_2P(O)O]$, $Li_2[(C_2F_5)P(O)O_2]$,
 $H_2[(C_2F_5)P(O)O_2]$, $H[P(C_6F_5)_2F_4]$, $Na[(CH_3)_2P(O)O]$, $Na_2[CH_3P(O)O_2]$,
 $H[(CF_3)_2P(O)O]$, $H_2[CF_3P(O)O_2]$, $Na[BF_4]$, $NH_4[BF_4]$, $K[BF_3(CF_3)]$,
 $K[BF_2(C_2F_5)_2]$, $K[BF_3(C_2F_5)]$, $K[BF_2(CF_3)_2]$, $K[B(C_2F_5)_4]$, $K[BF_3(CN)]$,
 30 $K[BF_2(CN)_2]$, $Na[B(CN)_4]$, $K[B(CN)_4]$, $Li[B(OCH_3)_4]$, $K[B(CF_3)_4]$,
 $Li[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]$, $Li[B(O_2C_2H_4)_2]$, $Li[B(O_2C_2H_2)_2]$, $Li[B(O_2C_6H_4)_2]$.

$\text{Ag}[\text{C}(\text{CN})_3]$, $\text{Li}[\text{N}(\text{CN})_2]$, $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$, $\text{Na}[\text{HSO}_4]$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[\text{H}_2\text{SiF}_6]$, $\text{Li}[\text{ClO}_4]$, $\text{Na}[\text{ClO}_4]$, $\text{Na}[\text{SCN}]$ oder $\text{H}[\text{NO}_3]$.

5 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (3) sind
 $\text{H}[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{F}_3] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{H}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$, $\text{Ca}[(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]$,
 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$, $\text{Na}[\text{ClO}_4]$, $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$, $\text{H}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$, $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$,
oder H_2SO_4 .

10 Die Reaktion der Dihalogenverbindungen der Formel (2) mit Verbindungen
der Formel (3) kann vorteilhaft in Wasser durchgeführt werden, wobei
Temperaturen von 0° - 150°C , bevorzugt 0° - 40°C geeignet sind. Besonders
bevorzugt wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt.

15 Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln
bei Temperaturen zwischen -50° und 150°C stattfinden. Geeignete
Lösungsmittel sind hier mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie
beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran,
Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Methanol,
Ethanol oder Isopropanol oder Gemische untereinander oder mit Wasser.
20 Acetonitril ist ein bevorzugtes organisches Lösungsmittel.
Bevorzugt wird die Reaktion bei 0° - 100° , besonders bevorzugt bei 10° -
 70°C , ganz besonders bevorzugt bei Raumtemperatur durchgeführt.

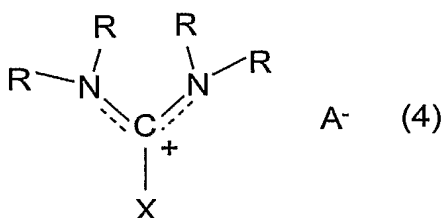
25 Die Reaktion der Dihalogenverbindungen der Formel (2) mit Verbindungen
der Formel (3) kann auch ohne den Einsatz von Lösungsmitteln
durchgeführt werden und zwar bei Temperaturen, bei der die
Dihalogenverbindung der Formel (2) flüssig ist.

30 Die Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre ist möglich und für
oxidationsempfindliche Edukte zu bevorzugen.

Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (2) mit
Verbindungen der Formel (3) in äquimolaren Mengen oder mit einem

Überschuß der Verbindung der Formel (3) umgesetzt. Bevorzugt wird ein Überschuß von 5 bis 20% an Verbindung der Formel (3) eingesetzt. Für die Reaktion der Verbindungen der Formel (3), die als Gegenion $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ haben, mit Dichlor- oder Dibromverbindungen der Formel (2), ist es vorteilhaft, die Verbindung der Formel (3) in mindestens zweimolarer Menge einzusetzen.

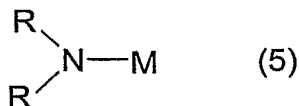
Die aus dieser ersten Reaktion hervorgehenden Verbindungen der Formel (4),



wobei die Substituenten R, X und A^- eine der zuvor angegebenen Bedeutungen oder bevorzugt angegebenen Bedeutungen haben, können mit sehr guter Ausbeute, in der Regel über 80%, vorzugsweise über 90%, isoliert werden. Vorteilhaft ist hierbei, dass die Abtrennung von den dabei entstehenden anorganischen Salzen KtX unproblematisch ist und die Verbindungen der Formel (4) nicht durch Halogenanionen X^- verunreinigt sind.

Die sich anschließende Umsetzung der Verbindungen der Formel (4) mit Ammoniak, Alkyl- oder Arylaminen oder -amiden der Formel (5) wird durch die hohe Elektrophilie des Carbokations angetrieben.

Die Verbindungen der Formel (5)



wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) oder bevorzugt angegebene Bedeutung haben und M Wasserstoff, $\text{R}''_3\text{Si}$, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und

R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

- 5 sind in der Regel ebenfalls kommerziell erhältlich oder können nach Syntheseverfahren hergestellt werden, wie sie aus der Literatur, z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart oder der Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Ed. Leo A. Paquette, John Wiley and Sons Ltd., 1995 bekannt sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

- 10 Die Substituenten R in Formel (5) sind jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann.

- 20 Bevorzugte Verbindungen der Formel (5) sind Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Butylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Lithiumdimethylamid oder N,N-Diethyltrimethylsilylamin.

- 25 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (5) sind Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Dicyclohexylamin, N,N-Diethyltrimethylsilylamin oder Lithiumdimethylamid.

- 30 Die zweite Reaktion der Chlorformamidiniumsalze der Formel (4) mit Verbindungen der Formel (5) kann bei einer Temperatur durchgeführt werden, bei der mindestens eines der beiden Edukte flüssig ist. Auf den Einsatz von Lösungsmitteln kann dann vorteilhaft verzichtet werden. Bevorzugt findet die Reaktion bei Temperaturen von 15°-100°C, besonders bevorzugt bei 50°-70°C oder Raumtemperatur statt.

Die Reaktion kann jedoch alternativ auch in organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -50° und 150°C stattfinden. Geeignete Lösungsmittel sind hier mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie

5 beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol oder Gemische untereinander oder mit Wasser. Bei Umsetzungen mit einem Silylamin wird bevorzugt ein nicht mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel verwendet, beispielsweise

10 Dichlormethan oder Chloroform, bevorzugt Chloroform. Bevorzugt wird die Reaktion bei 10°-70°C, besonders bevorzugt bei 40°-50°C oder Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Reaktion kann jedoch ebenfalls vorteilhaft in Wasser durchgeführt werden, wobei Temperaturen von 0°-150°C geeignet sind. Reaktionen in

15 Wasser finden bevorzugt bei Raumtemperatur statt.

Die Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre ist möglich und für oxidationsempfindliche Edukte zu bevorzugen. Sie wird ebenfalls bei Normaldruck durchgeführt, wobei die Umsetzung beispielsweise mit

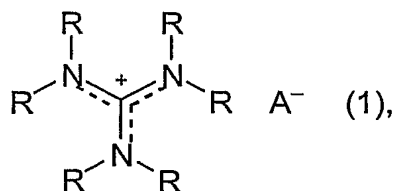
20 Ammoniak, Methylamin oder Dimethylamin, das heißt gasförmigen oder leicht flüchtigen Verbindungen der Formel (5) vorteilhafterweise in geschlossenen Gefäßen erfolgt. Man kann Schritt 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens auch unter Druck führen, wobei ein Druck bis 50 bar vorteilhaft sein kann.

25 Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der Formel (4) mit Verbindungen der Formel (5) in äquimolarer Menge umgesetzt. Ein Überschuß an Verbindungen der Formel (5) kann vorteilhaft sein.

30 Die aus diesem zweiten Schritt hervorgehenden Guanidinium-Salze der Formel (1), wie zuvor beschrieben, können mit sehr guter Ausbeute, in der Regel über 80%, vorzugsweise über 90%, isoliert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Guanidinium-Salze der allgemeinen Formel (1)

5



10

hergestellt, worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass nicht alle sechs Substituenten R Wasserstoff sind,

15

oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und das Gegenanion A⁻ eine der bei Formel (3) oder eine bevorzugte oder ganz bevorzugte Bedeutung hat.

20

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden ganz besonders bevorzugt Guanidinium-Salze der Formel (1) hergestellt, wobei die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Substituenten R dermaßen miteinander verbunden sind, dass ein Imidazolidinium-Kation entsteht und das Gegenanion A⁻ eine der bei Formel (3) oder eine bevorzugte oder ganz bevorzugte Bedeutung hat.

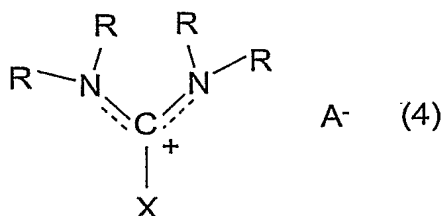
25

30

Die nach der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Zwischenverbindungen der Formel (4) sind ebenfalls aufgrund ihrer Eigenschaften geeignete Verbindungen zur Verwendung als ionische Flüssigkeiten.

Gegenstand der Erfindung sind daher ebenfalls die Zwischenverbindungen der Formel (4),

5



10

worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-

Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

15

haben,

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch

Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und

Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder

20

Doppelbindung miteinander verbunden sein können

und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte

Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome

und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-,

-C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-,

25

-P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R'

nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen,

gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen,

unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder

substituierter Heterocyclus bedeutet,

30

X F, Cl oder Br bedeutet,

mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig

Wasserstoff sind und

A⁻ aus der Gruppe

- $[R^1OSO_3]^-$, $[R^1SO_3]^-$, $[R^F SO_3]^-$, $[(F SO_2)_2 N]^-$, $[(R^F SO_2)_2 N]^-$,
 $[(R^F SO_2)(R^F CO)N]^-$, $[(R^F SO_2)_3 C]^-$, $[(F SO_2)_3 C]^-$, $[R^1 CH_2 C(O)O]^-$,
 $[R^F C(O)O]^-$, $[P(C_n F_{2n+1-m} H_m)_y F_{6-y}]^-$, $[P(C_6 F_5)_y F_{6-y}]^-$, $[R^1_2 P(O)O]^-$,
 5 $[R^1 P(O)O_2]^{2-}$, $[R^F_2 P(O)O]^-$, $[R^F P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_{4-z} R^F_z]^-$, $[BF_{4-z} (CN)_z]^-$,
 $[B(C_6 F_5)_4]^-$, $[B(OR^1)_4]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[(CN_3)C]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$,
 $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ und $[NO_3]^-$ ausgewählt wird,
 wobei $[CF_3 SO_3]^-$ ausgenommen ist und
 worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung
 10 von
 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-
 Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
 perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes
 15 Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein
 kann,
 wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung
 miteinander verbunden sein können und
 wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome
 20 des Substituenten R^F, die nicht α-ständig zu dem Heteroatom stehen,
 durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -
 O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt
 sein können oder eine Endgruppe R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen
 können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6
 25 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-
 Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter
 oder substituiertes Heterocyclus bedeutet,
 worin die Substituenten R¹ jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung
 30 von
 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

- geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,
- 5 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, wobei die Substituenten R^1 teilweise durch CN, NO_2 oder Halogen substituiert sein können und
Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,
- 10 wobei die Substituenten R^1 paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und
wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^1 , die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-,
- 15 -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder
- 20 substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet
und die Variablen
n 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3,
- 25 y 1, 2, 3 oder 4 und
z 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (4), worin die Substituenten R
Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12
30 C-Atomen, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen bedeuten,

mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R Wasserstoff sind,

oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und

das Gegenanion A^- $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[(CN)_3C]^-$, $[CH_3SO_3]^-$, $[C_8H_{17}SO_3]^-$, $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[C_2H_5SO_3]^-$, $[CF_3CF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)(CF_3CO)N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)(CF_3CO)N]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[(C_2F_5SO_2)_3C]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, $[CH_3C(O)O]^-$, $[C_2H_5C(O)O]^-$, $[CF_3C(O)O]^-$, $[CF_3CF_2C(O)O]^-$, $[PF_6]^-$, $[P(C_2F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_4F_9)_3F_3]^-$, $[P(CF_3)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_4H)(CF_3)_2F_3]^-$, $[P(C_2F_3H_2)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_5)(CF_3)_2F_3]^-$, $[P(C_6F_5)_3F_3]^-$, $[P(C_3F_7)_3F_3]^-$, $[P(C_2F_5)_2F_4]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[P(C_6F_5)_2F_4]^-$, $[(CH_3)_2P(O)O]^-$, $[CH_3P(O)O_2]^{2-}$, $[(CF_3)_2P(O)O]^-$, $[CF_3P(O)O_2]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[BF_3(CF_3)]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$, $[BF_3(CN)]^-$, $[BF_2(CN)_2]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(OCH_3)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_4)_2]^-$, $[B(O_2C_2H_2)_2]^-$, $[B(O_2C_6H_4)_2]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[SiF_6]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$ bedeutet.

Ganz besonders sind Verbindungen der Formel (4) bevorzugt, wobei die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder zwei Substituenten R dermaßen miteinander verbunden sind, dass ein Imidazolidinium-Kation entsteht und das

Gegenanion A^- $[CH_3SO_3]^-$, $[C_8H_{17}SO_3]^-$, $[CH_3C_6H_4SO_3]^-$, $[C_2F_5SO_3]^-$, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$, $[(C_2F_5)_2PF_4]^-$, $[(C_4F_9)_3PF_3]^-$, $[(C_3F_7)_3PF_3]^-$, $[(C_2F_5)_2P(O)O]^-$, $[(C_2F_5)P(O)O_2]^{2-}$, $[B(CN)_4]^-$, $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)_3F_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[N(CF_3)_2]^-$, $[N(SO_2CF_3)_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[ClO_4]^-$, $[SCN]^-$ oder $[NO_3]^-$ bedeutet.

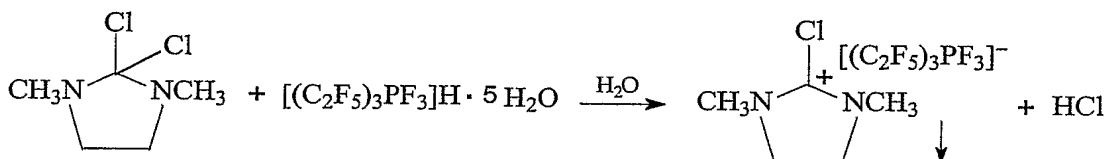
Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 20°C an einem Bruker Avance 250 Spektrometer gemessen. Die Meßfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 250,13 MHz, ^{19}F : 235,357 MHz und ^{31}P : 101.254 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

Beispiel 1:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



Zu einer Lösung von 80,0 g (0,473 mol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin in 300 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 258,6 g (0,482 mol) Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphorsäure Pentahydrat zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 100 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 60°C getrocknet. Man erhält 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat in einer Ausbeute von 95,9 % bezogen auf Dichlorimidazolidin.

Smp: 151-152°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.10 s (2CH_3), 3.90 s (2CH_2).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF_3), -81.31 m (2CF_3), -87.03 d,m (PF_2), -115.03 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2);

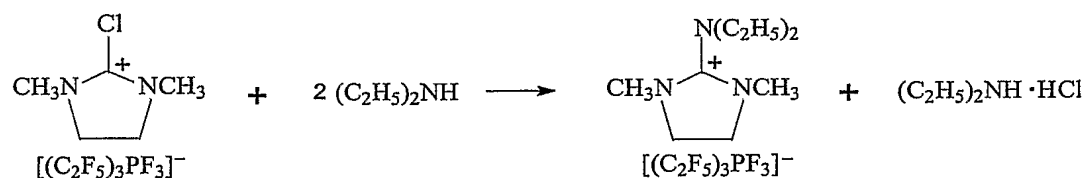
$^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 906 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.7 d,t,m.

5

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium

tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



10

Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 63,5 g (0,868 mol) Diethylamin zu 167,5 g (0,289 mol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend das überschüssige Diethylamin abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

15

Man erhält 169,2 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95,2 %.

20

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.15 t (2CH_3), 2.90 s (2CH_3), 3.30 q (2CH_2), 3.63 s (2CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.59 d,m (PF), -79.65 m (CF_3), -81.35 m (2CF_3), -87.03 d,m (PF_2), -115.05 dm (CF_2) -115.63 dm (2CF_2);

25

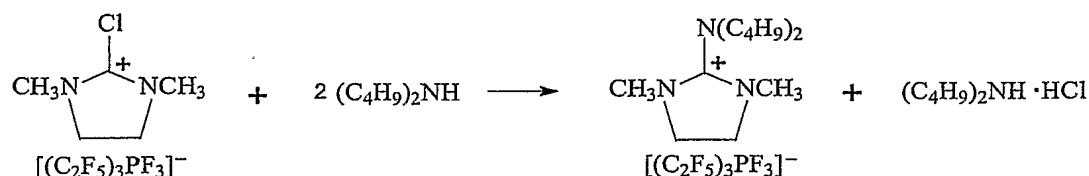
$^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 899 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 87 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

C) 1,3-Dimethyl-2-dibutylaminoimidazolidinium

tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

30



5 Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (103,7 mmol) Dibutylamin zu 20,0 g (34,6 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

10 Man erhält 22,1 g 1,3-Dimethyl-2-dibutylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 95,1 %.

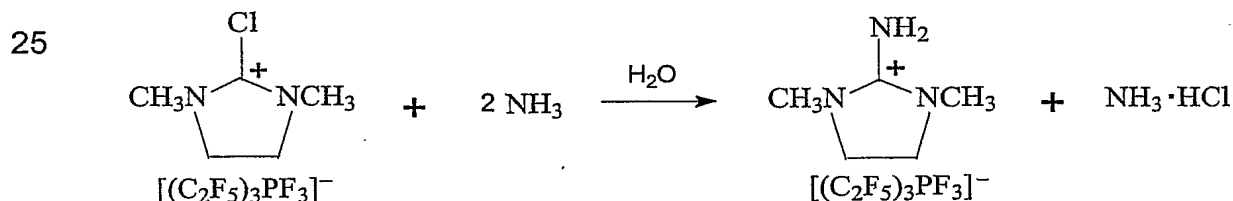
15 Smp.: 36-38°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 0.92 t (2CH₃), 1.30 m (2CH₂), 1.55 m (2CH₂), 2.91 s (2CH₃), 3.23 d,d (2CH₂), 3.64 s (2CH₂), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.64 d,m (PF), -79.68 m (CF₃), -81.37 m (2CF₃), -87.04 d,m (PF₂), -115.09 dm (CF₂) -115.62 dm (2CF₂); $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 89$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -149.0 d,t,m.

D) 1,3-Dimethyl-2-aminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat



25 Zu einer Lösung von 2,0 g (3,46 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat in 5 ml. Wasser werden unter Rühren 1,2 g (17,62 mmol) einer 25%igen wässrigen Lösung von Ammoniak bei Raumtemperatur gegeben. Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt

und abfiltriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit 5 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 50-60°C getrocknet.

Man erhält 1,79 g 1,3-Dimethyl-2-aminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 92,5 %.

Smp.: 67-68°C

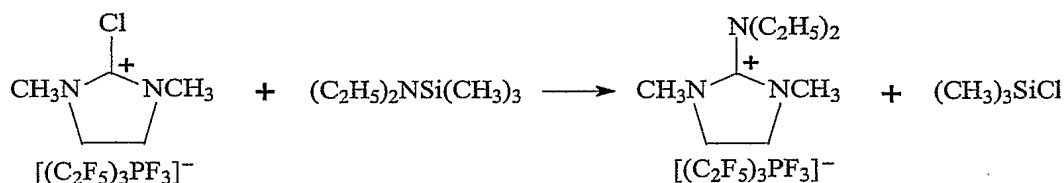
^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.87 s (2CH_3), 3.57 s (2CH_2), 6.25 br.s (NH_2).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.57 d,m (PF), -79.61 m (CF_3), -81.30 m (2CF_3), -87.03 d,m (PF_2), -115.07 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2);

$^1\text{J}_{\text{P,F}} = 890 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 900 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 86 \text{ Hz}$, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

E) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



Innerhalb von wenigen Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,30 g (2,06 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin zu 1,0 g (1,73 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat in 15 ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten bei 40-50°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

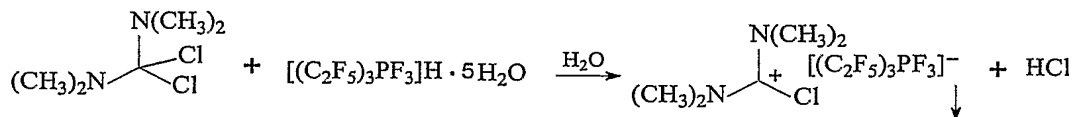
Man erhält 0,99 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 93,0 %.

Smp.: 34-35°C

Die NMR-Spektren sind identisch zu denjenigen aus Beispiel 1B.

Beispiel 2:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



5

Zu einer Lösung von 20,0 g (0,117 mol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 100 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 63,9 g (0,119 mol) Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphorsäure Pentahydrat zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert.

10

Nach mehrmaligem Waschen mit 50 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 60°C getrocknet. Man erhält 63,4 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 93,3 %.

Smp.: 102-103°C

15

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN): 3.24 s (4 CH_3).

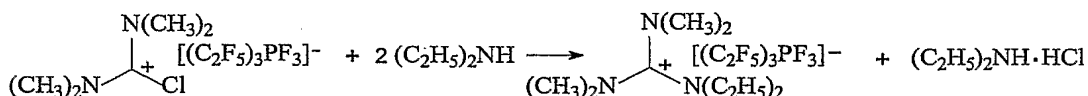
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.57 d,m (PF), -79.62 m (CF_3), -81.31 m (2 CF_3), -87.01 d,m (PF_2), -115.06 dm (CF_2) -115.60 dm (2 CF_2);

$^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 108$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -149.0 d,t,m.

20

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat



25

Innerhalb von 5 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 4,53 g (61,9 mmol) Diethylamin zu 12,0 g (20,7 mmol)

Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend das überschüssige Diethylamin abdestilliert. Der flüssige

30

Rückstand wird mehrmals mit 30 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

Man erhält 12,1 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 94,7 %.

Smp.: 28-30°C.

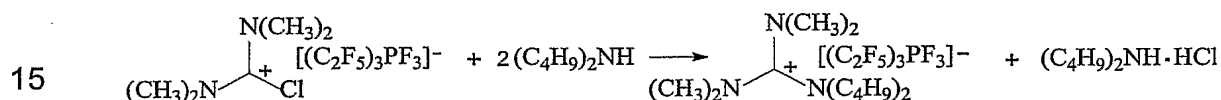
5 ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.12 t (2CH_3), 2.85 s (2CH_3), 2.87 s (2CH_3), 3.20 m (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.57 d,m (PF), -79.63 m (CF_3), -81.32 m (2CF_3), -87.0 d,m (PF_2), -115.01 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2);

$^1J_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

10 ^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

C) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat



Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (103,7 mmol) Dibutylamin zu 20,0 g (34,4 mmol)

Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

25 Man erhält 22,6 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 97,5 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 0.90 t (2CH_3), 1.20-1.70 m (4CH_2), 2.87 s (2CH_3), 2.88 s (2CH_3), 3.12 m (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

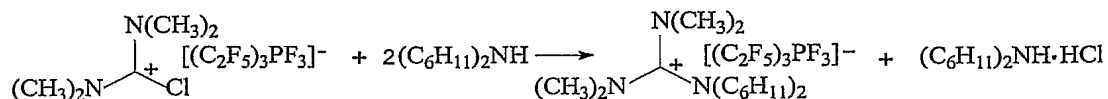
30 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.62 d,m (PF), -79.67 m (CF_3), -81.36 m (2CF_3), -87.01 d,m (PF_2), -115.09 dm (CF_2) -115.62 dm (2CF_2);

$^1J_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

D) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dicyclohexylguanidinium
tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

5



Innerhalb von 10 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 18,7 g (103,1 mmol) Dicyclohexylamin zu 20,0 g (34,4 mmol)

10

Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dicyclohexylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

15

Man erhält 22,8 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dicyclohexylguanidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 91,3 %.

Smp.: 68-70°C

20

^1H NMR (Referenz: TMS; CD_3CN) : 1.20-2.10 m (10 CH_2), 3.24 s (4 CH_3), 6.26 t (2 CH), $J_{\text{H,H}} = 45.5$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.64 d,m (PF), -79.70 m (CF_3), -81.40 m (2 CF_3), -87.05 d,m (PF_2), -115.13 dm (CF_2) -115.69 dm (2 CF_2);

$^1J_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 898$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 87$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 107$ Hz.

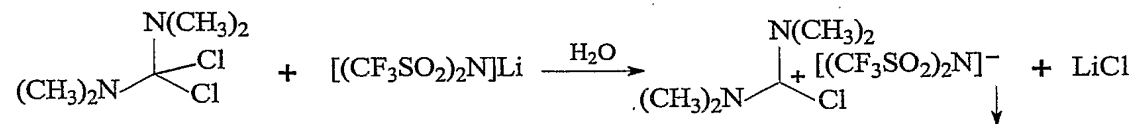
25

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

Beispiel 3:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid

30



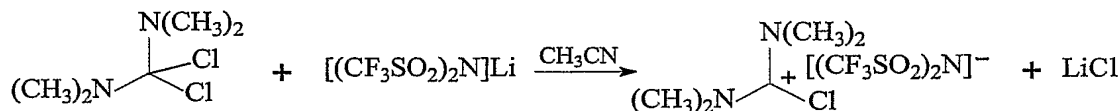
Zu einer Lösung von 80,0 g (0,468 mol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 300 ml Wasser werden unter Rühren bei Raumtemperatur 134,1 g

(0,467 mol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid in 200 ml Wasser zugegeben. Es wird eine halbe Stunde gerührt und anschließend der Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit 100 ml Wasser werden die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa bei 50°C getrocknet. Man erhält 165,5 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 85,1 %. Smp.: 68-70°C.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.24 s (4CH_3).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.87 s (2CF_3).

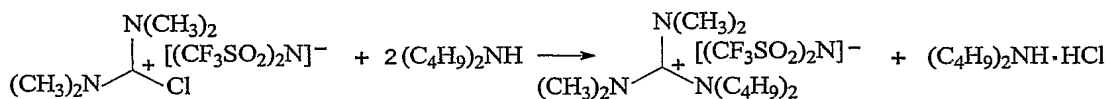
B) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid



Zu einer Lösung von 0,5 g (2,92 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 4 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,84 g (2,92 mmol) Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid in 4 ml Acetonitril zugegeben. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend der Feststoff LiCl abfiltriert. Acetonitril wird abdestilliert. Die entstandenen Kristalle werden im Vakuum von 10.0 Pa bei 50°C getrocknet. Man erhält 1,2 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,8 %.

Die Verbindung zeigt identische NMR-Spektren wie unter 3.A) hergestellt.

C) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid



Innerhalb von 20 Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 141,3 g (1,1 mol) Dibutylamin zu 151,4 g (0,364 mol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium bis(trifluormethansulfonyl)imid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur und 2

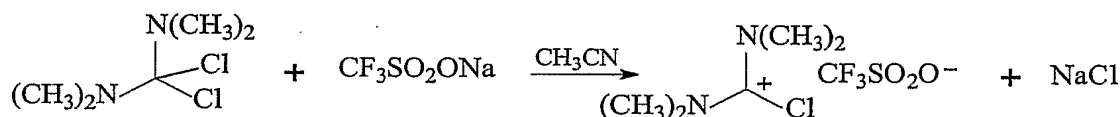
Stunden bei 60°C gerührt. Der Überschuß an Dibutylamin wird durch Waschen mit Hexan entfernt. Der flüssige Rückstand wird mehrmals mit 100 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (10.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

- 5 Man erhält 183,1 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-dibutylguanidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 98,9 %.
- ^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 0.90 t (2CH_3), 1.20-1.70 m (4CH_2), 2.87 s (2CH_3), 2.88 s (2CH_3), 3.12 m (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.
- ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.97 s (2CF_3).

10

Beispiel 4:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat



15

Zu einer Lösung von 2,0 g (11,7 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 20 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 2,01 g (11,7 mmol) Natriumtrifluormethansulfonat in 20 ml Acetonitril zugegeben. Es wird eine Stunde gerührt und 40 ml Diethylether zugegeben. Nach 12

20 Stunden Rühren wird anschließend der Feststoff NaCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und die entstandenen Kristalle im Vakuum von 10.0 Pa getrocknet. Man erhält 3,29 g

Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,8 %.

Smp.: 93-96°C

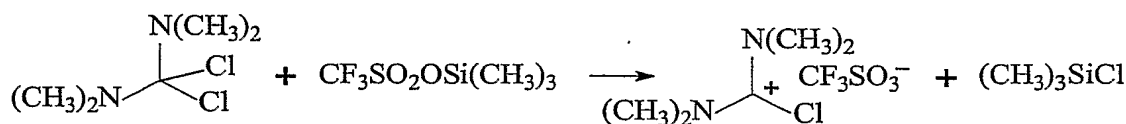
25

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.24 s (4CH_3).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -77.91 s (CF_3).

B) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat

30

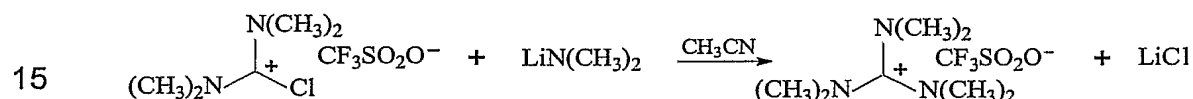


Zu 0,86 g (3,87 mmol) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, hergestellt durch Reaktion von 0,42 g Trimethylchlorsilan mit 0,58 g Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur, werden 0,5 g (2,92 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Minuten gerührt und anschließend alle flüchtigen Produkte im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet. Man erhält 0,82 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,7 %.

Smp.: 175-177°C

Die NMR-Spektren sind identisch zu denen von Beispiel 4.A).

C) Hexamethylguanidinium trifluormethansulfonat



Zu 1,26 g (4,42 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluormethansulfonat in 20 ml Acetonitril werden bei Raumtemperatur 0,225 g (4,41 mmol) Lithiumdimethylamid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum (8.0 Pa) getrocknet.

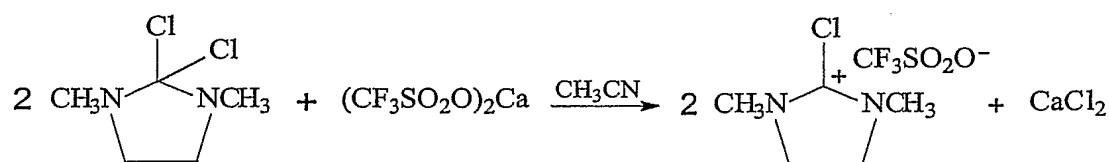
Man erhält 1,25 g Hexamethylguanidinium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 96,7 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.89 s (6 CH_3).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -77.90 s (CF_3).

Beispiel 5:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium trifluormethansulfonat



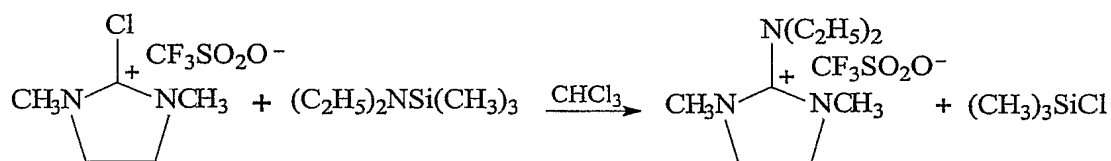
Zu einer Lösung von 5,0 g (29,6 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin in 80 ml Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemperatur 5,0 g (14,8 mmol) Calciumtrifluormethansulfonat zugegeben. Es wird 12 Stunden gerührt und anschließend der Feststoff CaCl_2 abfiltriert. Acetonitril wird abdestilliert und der Rückstand mit 40 ml Diethylether gewaschen. Die entstandenen Kristalle werden im Vakuum von 10.0 Pa getrocknet. Man erhält 8,28 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium trifluormethansulfonat, das entspricht einer Ausbeute von 98,9 %.

Smp.: 62-63°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.10 s (2CH_3), 3.90 s (2CH_2).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -77.88 s (CF_3).

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium trifluormethansulfonat



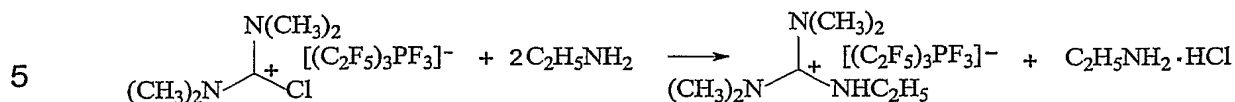
Innerhalb von wenigen Minuten werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0,62 g (4,27 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin zu 1,0 g (3,54 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium trifluormethansulfonat in 15 ml Chloroform gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten bei 40-50°C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert und der erhaltene Rückstand unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 1,11 g 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium trifluormethansulfonat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 98,2 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.17 t (2CH_3), 2.92 s (2CH_3), 3.32 q (2CH_2), 3.65 s (2CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -78.02 s (CF_3).

Beispiel 6: N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-ethylguanidinium
tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



Zu 43,20 g (74,4 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, hergestellt analog zu Beispiel 2.A), werden 24,0 g einer wässrigen Lösung (70%) von Ethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 60°C getrocknet. Man erhält 42,1 g der Flüssigkeit N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-ethylguanidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorophosphat, das entspricht einer Ausbeute von 96,0 %.

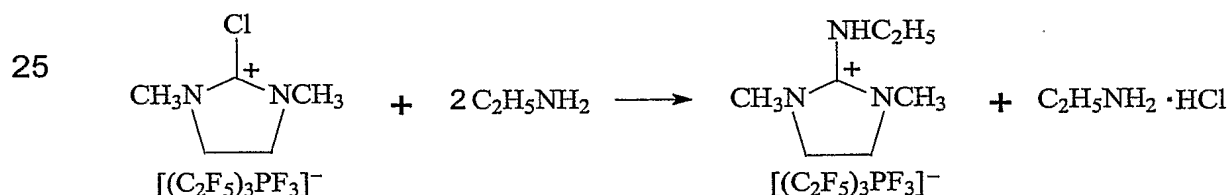
^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.21 t (CH_3), 2.21 s (4CH_3), 3.21 d,q (CH_2), 5.80 br.s (NH), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.57 d,m (PF), -79.66 m (CF_3), -81.36 m (2CF_3), -86.97 d,m (PF_2), -115.05 dm (CF_2) -115.60 dm (2CF_2);

$^1\text{J}_{\text{P,F}} = 889$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 83$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

Beispiel 7: 1,3-Dimethyl-2-ethylaminoimidazolidinium
tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat



Zu 4,07 g (7,03 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat, hergestellt analog zu Beispiel 1.A), werden 2,31 g einer wässrigen Lösung (70%) von Ethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 3

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 60°C getrocknet.

Man erhält 3,76 g der Flüssigkeit 1,3-Dimethyl-2-ethylaminoimidazolidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat, das entspricht einer Ausbeute von 91,1 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.25 t (CH_3), 2.96 s (2CH_3), 3.45 q (CH_2), 3.59 s (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

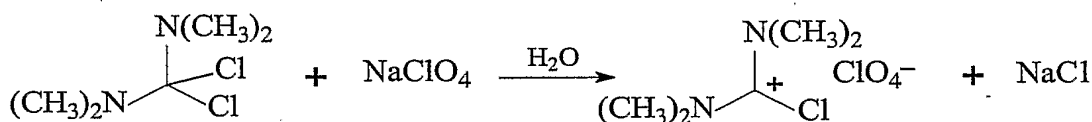
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -43.63 d,m (PF), -79.73 m (CF_3), -81.42 m (2CF_3), -87.07 d,m (PF_2), -115.07 dm (CF_2) -115.67 dm (2CF_2);

$^1J_{\text{P,F}} = 890$ Hz, $^1J_{\text{P,F}} = 901$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 85$ Hz, $^2J_{\text{P,F}} = 105$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85% H_3PO_4 ; CD_3CN) : -148.9 d,t,m.

Beispiel 8:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium perchlorat



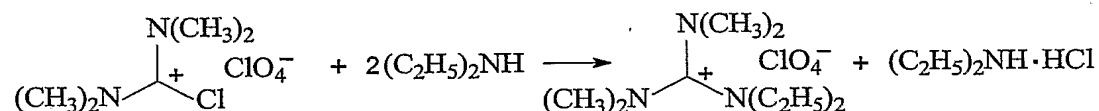
Zu einer Lösung von 5,00 g (29,2 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 20 ml Wasser werden 3,60 g Natriumperchlorat in 10 ml Wasser unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde unter Eiskühlung gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert und mit 10 ml Eiswasser gewaschen und anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 6,64 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium perchlorat, das entspricht einer Ausbeute von 94,0 %.

Smp.: 97-99 °C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.27 s (4CH_3).

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium perchlorat

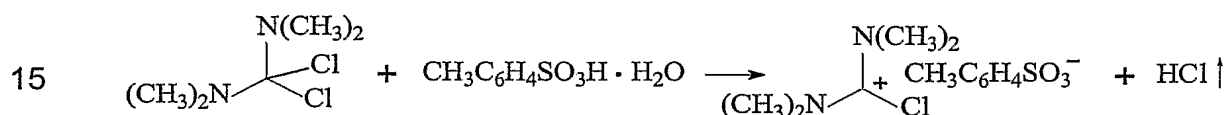


Zu 5,00 g (21,3 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium perchlorat werden 3,42 g (46,8 mmol) Diethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die Flüssigkeit wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet. Man erhält 5,17 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium perchlorat, das entspricht einer Ausbeute von 89,6 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.15 t (2CH_3), 2.88 s (2CH_3), 2.91 s (2CH_3), 3.23 m (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz.

Beispiel 9:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tosylat

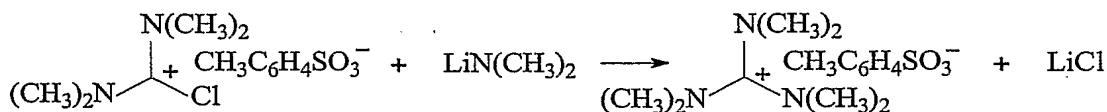


3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan und 3,33 g (17,5 mmol) p-Toluolsulfonsäure Monohydrat werden gemischt. Die Mischung wird innerhalb von 30 min auf 100°C erhitzt und anschließend ein Vakuum von 7 Pa über eine Stunde angelegt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erhält man 5,25 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tosylat, das entspricht einer Ausbeute von 97,8 %.

Smp.: 122-126°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.33 s (CH_3), 3.24 s (4CH_3), 7.15, 7.18 (A,B; 2H), 7.58, 7.62 (A,B; 2H).

B) Hexamethylguanidinium tosylat



1,50 g (4,89 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tosylat und 0,25 g (4,90 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 15 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5

Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

5 Man erhält 1,49 g Hexamethylguanidinium tosylat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 96,6 %.

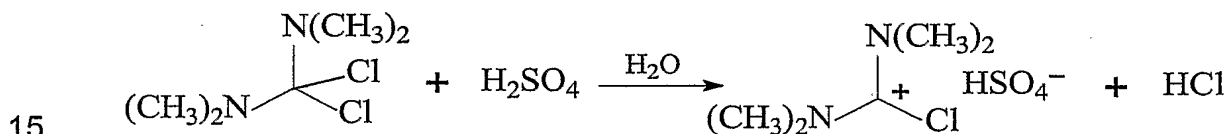
Smp.: 103-104°C

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 2.33 s (CH₃), 2.86 s (6CH₃), 7.13, 7.16 (A,B; 2H), 7.57, 7.61 (A,B; 2H).

10

Beispiel 10:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium hydrogensulfat



Zu einer Lösung von 5,65 g (33,0 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 30 ml Wasser werden 3,24 g (33 mmol) Schwefelsäure unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Vakuum (7.0 Pa) entfernt.

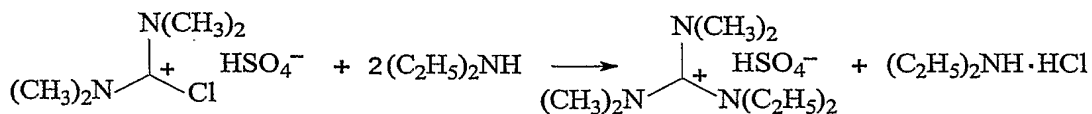
20

Man erhält 7,68 g hochviskoses Bis(dimethylamino)chlorcarbenium hydrogensulfat, das entspricht einer nahezu quantitativen Ausbeute.

¹H NMR (Referenz: TMS ; D₂O) : 3.05 s (4CH₃).

25

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium hydrogensulfat



Zu 6,00 g (25,8 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium hydrogensulfat werden 4,20 g (57,4 mmol) Diethylamin unter Rühren und Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 50 ml Wasser zugegeben. Die

30

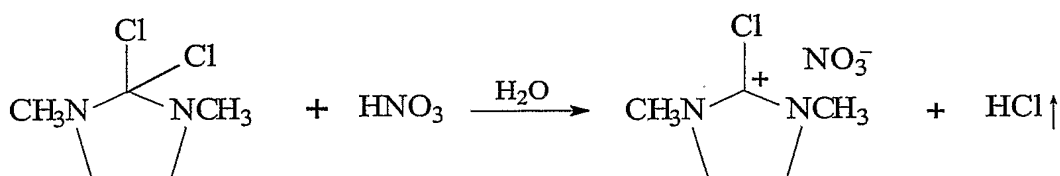
organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend unter Vakuum (7.0 Pa) bei 50°C getrocknet.

Man erhält 5,7 g viskoses N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium hydrogensulfat, das entspricht einer Ausbeute von 82,0 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; D_2O) : 0.99 t (2 CH_3), 2.77 s (4 CH_3), 3.13 m (2 CH_2), $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz.

Beispiel 11:

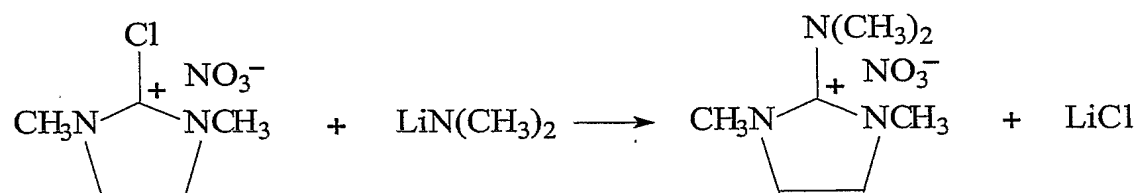
A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium nitrat



Zu 3,77 g (22,3 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-dimethylimidazolidin werden unter intensivem Rühren 2,34 g (24,1 mmol) einer 65%igen Salpetersäure zugegeben. An diese Reaktionsmischung wird zunächst bei Raumtemperatur für eine Stunde ein Vakuum von 4 kPa und 20 min ein Vakuum von 7 Pa angelegt. Nach Kühlung mit einem Eisbad wird nochmals 6 Stunden ein Vakuum von 7 Pa angelegt. Man erhält 3,7 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium nitrat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 85,1%.

^1H NMR (Referenz: TMS ; D_2O) : 3.05 s (2 CH_3), 3.89 s (2 CH_2).

B) 1,3-Dimethyl-2-dimethylaminoimidazolidinium nitrat



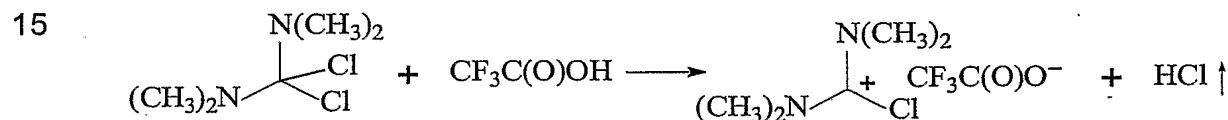
3,00 g (15,34 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium nitrat und 0,78 g (15,29 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 20 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 2,91 g 1,3-Dimethyl-2-dimethylaminoimidazolidinium nitrat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 92,2 %.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN): 2.96 s (2CH₃), 2.99 s (2CH₃), 3.63 s (2CH₂).

Beispiel 12:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluoracetat

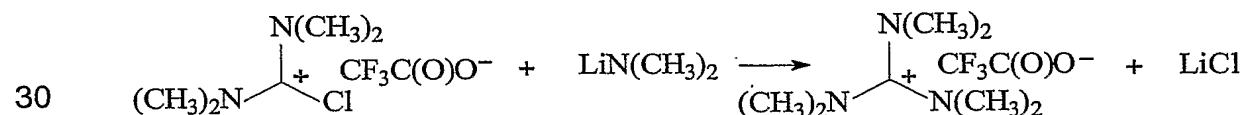


Zu 3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan werden unter Rühren 2,1 g (18,4 mmol) Trifluoressigsäure zugegeben. Die Reaktion wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet. Man erhält 4,19 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluoracetat als sehr viskoses Öl, das entspricht einer Ausbeute von 96,1%.

¹H NMR (Referenz: TMS ; CD₃CN) : 3.27 s (4CH₃).

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F; CD₃CN) : -75.63 s (CF₃).

B) Hexamethylguanidinium trifluoracetat



1,85 g (7,44 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium trifluoracetat und 0,38 g (7,45 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 15 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 5 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

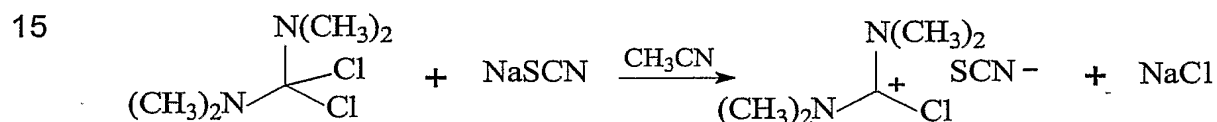
Man erhält 1,81 g Hexamethylguanidinium trifluoracetat als viskoses Öl, das entspricht einer Ausbeute von 99,2 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.89 s (6 CH_3).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -75.56 s (CF_3).

Beispiel 13:

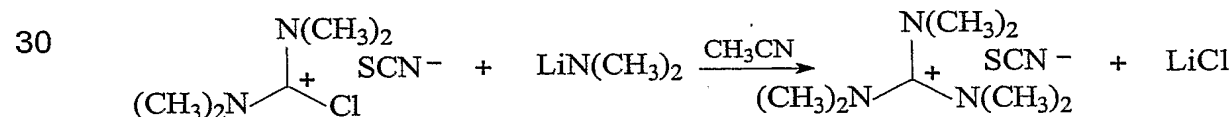
A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium thiocyanat



Zu einer Lösung von 3,0 g (17,5 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan in 50 ml Acetonitril werden 2,84 g (35,0 mmol) Natriumthiocyanat bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden gerührt und anschließend der Niederschlag NaCl abfiltriert. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Destillation des Dichlormethans wird bei 60°C und 7 Pa getrocknet. Man erhält 2,99 g der Flüssigkeit Bis(dimethylamino)chlorcarbenium thiocyanat, das entspricht einer Ausbeute von 88,2%.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.27 s (4 CH_3).

B) Hexamethylguanidinium thiocyanat



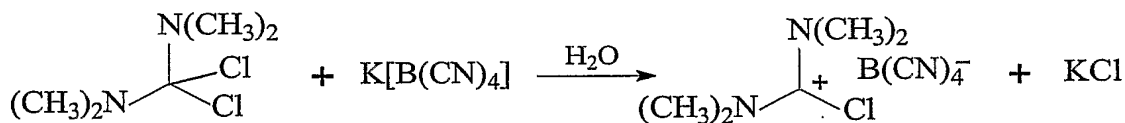
1,00 g (5,16 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium thiocyanat und 0,26 g (5,10 mmol) Lithiumdimethylamid werden in 10 ml Acetonitril unter Schutzgasatmosphäre (Argon) gelöst. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend LiCl abfiltriert. Das Salz LiCl wird mit 2 ml Acetonitril gewaschen und die organischen Phasen vereinigt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7 Pa und 50°C getrocknet.

Man erhält 0,99 g Hexamethylguanidinium thiocyanat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 94,8 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.89 s (6 CH_3).

Beispiel 14:

A) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tetracyanoborat



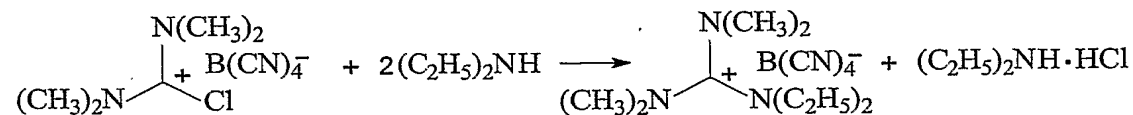
Zu einer Lösung von 12,0 g (77,9 mmol) Kaliumtetracyanoborat in 200 ml Wasser, werden bei Raumtemperatur unter Rühren 13,4 g (78,3 mmol) Bis(dimethylamino)dichlormethan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 Minuten gerührt und mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Anschließend wird der Niederschlag KCl abfiltriert und mehrmals mit 30 ml Eiswasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden 3 Stunden im Vakuum von 7 Pa und 60°C im Ölbad getrocknet.

Man erhält 13,4 g Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tetracyanoborat als Öl, das entspricht einer Ausbeute von 68,7 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.27 s (4 CH_3).

^{11}B NMR (Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -external; CD_3CN) : -38.59 s.

B) N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tetracyanoborat



Zu 12,0 g (47,9 mmol) Bis(dimethylamino)chlorcarbenium tetracyanoborat werden unter Rühren und Kühlung 10,5 g (143,6 mmol) Diethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach 30 ml Wasser zugegeben. Die untere Phase wird

5 abgetrennt und es wird mit 30 ml Dichlormethan verdünnt. Die organischen Phasen werden anschließend mehrmals mit 30 ml Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der

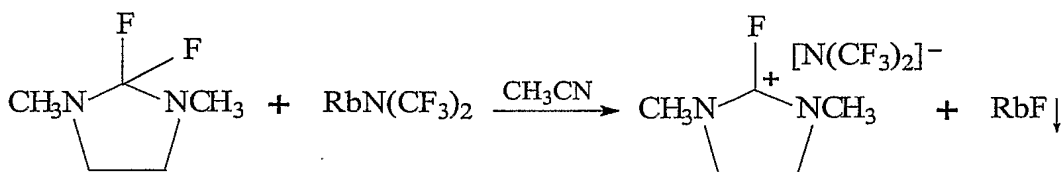
10 Rückstand 3 Stunden im Vakuum von 7 Pa bei 60°C getrocknet. Man erhält 13,4 g N,N,N',N'-Tetramethyl-N'',N''-diethylguanidinium tetracyanoborat als Flüssigkeit, das entspricht einer Ausbeute von 97,4 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.15 t (2CH_3), 2.88 s (2CH_3), 2.90 s (2CH_3), 3.23 m (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz.

^{11}B NMR (Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -external; CD_3CN) : -38.58 s.

15 Beispiel 15:

A) 1,3-Dimethyl-2-fluorimidazolidinium bis(trifluormethyl)imid



20 Zu einer Lösung von 0,73 g (3,10 mmol) $\text{RbN}(\text{CF}_3)_2$, hergestellt aus der Umsetzung von 0,32 g RbF mit 0,96 g Trifluormethansulfonylfluorid, bekannt aus EP 1081129 B1, in 7 ml trockenem Acetonitril wird eine Lösung von 0,46 g (3,37 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-difluorimidazolidin in

25 4,57 g trockenem Acetonitril unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. 1,3-Dimethyl-2,2-difluorimidazolidin wurde analog zu der Beschreibung aus A.A. Kolomeitcev et al., J. of Fluorine Chem. 103 (2000)159-162 durch Reaktion von 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin mit KF in Acetonitril erhalten. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und

30 anschließend RbF unter Schutzgasatmosphäre abfiltriert und mehrmals mit 3 ml trockenem Acetonitril gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum

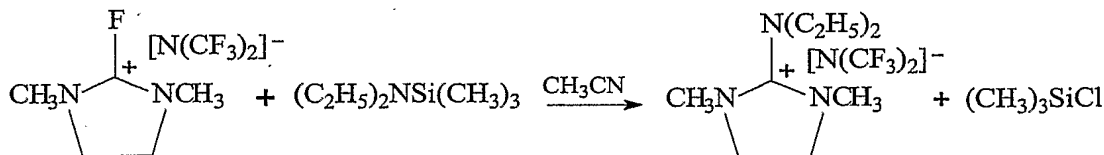
bei 0°C abdestilliert und getrocknet. Man erhält 1,3-Dimethyl-2-diethylaminoimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 2.96 br. s (2CH_3), 3.87 br. s (2CH_2).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -36.42 s (2CF_3), -53.74 s (CF).

5

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid



10

Zu einer Lösung von 0,83 g (3,10 mmol) 1,3-Dimethyl-2-fluorimidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid in 10 ml trockenem Acetonitril, werden 0,50 g (3,44 mmol) N,N-Diethyltrimethylsilylamin innerhalb von 5 Minuten unter Eiskühlung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 0°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 7,0 Pa und Raumtemperatur getrocknet. Man erhält 0,59 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(trifluormethyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 59,4 %.

15

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.13 t (2CH_3), 2.91 s (2CH_3), 3.30 q (2CH_2), 3.66 s (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

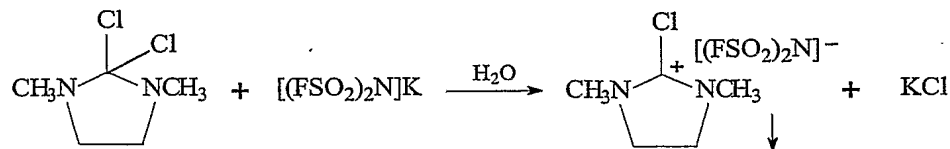
20

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : -35.96 s (2CF_3).

Beispiel 16:

A) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid

25



Zu einer Lösung von 3,0 g (17,7 mmol) 1,3-Dimethyl-2,2-dichlorimidazolidin in 15 ml Wasser wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 3,9 g (17,8 mmol) Kalium Bis(fluorsulfonyl)imid in 20 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten gerührt und

30

anschließend der Rückstand abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet.

Man erhält 5,15 g 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium

Bis(fluorsulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 92,7 %.

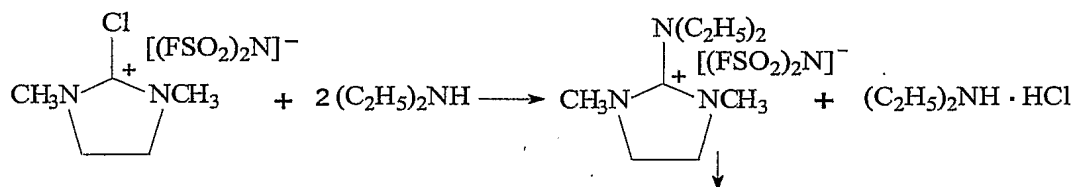
5 Smp.: 129-130°C

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 3.13 s (2CH_3), 3.94 s (2CH_2).

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : 52.38 s ($2\text{SO}_2\text{F}$).

B) 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium Bis(fluorsulfonyl)imid

10



Zu 2,0 g (6,38 mmol) 1,3-Dimethyl-2-chlorimidazolidinium

15 Bis(fluorsulfonyl)imid werden 1,4 g (19,14 mmol) Diethylamin unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten gerührt und 10 ml Wasser zugegeben. Nach 5 Minuten wird der Rückstand abfiltriert und mehrmals mit 10 ml Wasser gewaschen und im Vakuum bei 7 Pa und 60°C getrocknet.

20 Man erhält 2,15 g 1,3-Dimethyl-2-diethylamino-imidazolidinium

Bis(fluorsulfonyl)imid, das entspricht einer Ausbeute von 96,2 %.

^1H NMR (Referenz: TMS ; CD_3CN) : 1.17 t (2CH_3), 2.92 s (2CH_3), 3.32 q (2CH_2), 3.66 s (2CH_2), $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz.

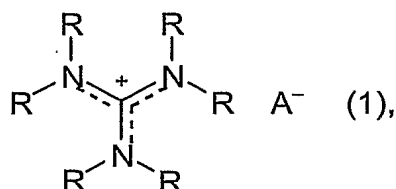
^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F ; CD_3CN) : 52.38 s ($2\text{SO}_2\text{F}$).

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen der Formel (1)



worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können

und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte

Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-,

-C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-,

-P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können,

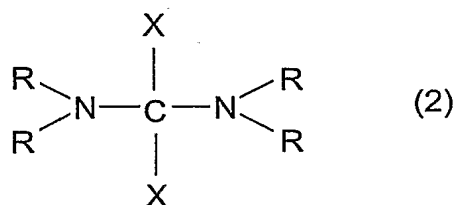
wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter

oder substituiertes Heterocyclus bedeutet

und

A^- ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist,

5 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (2)



10 worin die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und X F, Cl oder Br bedeutet,

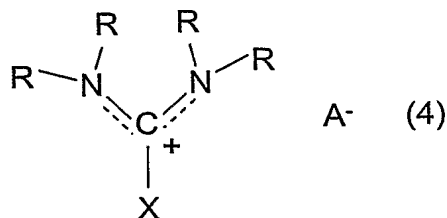
mit einer Verbindung der Formel (3)



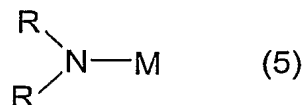
15 worin A^- eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung hat und Kt^+ ein Proton, R''_3Si , Alkali- oder Erdalkalimetallkation, Ammoniumkation, Phosphoniumkation oder ein Kation der Gruppe 11 oder 12 sein kann,

20 wobei R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet,

und anschließender Reaktion der erhaltenen Verbindung der Formel (4)



25 wobei die Substituenten R, X und A^- eine bei Formel (1) oder (2) angegebene Bedeutung haben,
30 mit Verbindungen der Formel (5)



wobei die Substituenten R eine bei Formel (1) angegebene Bedeutung haben und

M Wasserstoff, $\text{R}''_3\text{Si}$, ein Alkali- oder Erdalkalimetall und R'' jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen, die durch Phenyl substituiert sein kann, bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel $\text{Kt}^+ \text{A}^-$ (3) eingesetzt werden, worin Kt^+ eine bei Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und A^- aus der Gruppe

$[\text{R}^1\text{OSO}_3]^-$, $[\text{R}^1\text{SO}_3]^-$, $[\text{R}^F\text{SO}_3]^-$, $[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)(\text{R}^F\text{CO})\text{N}]^-$, $[(\text{R}^F\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$, $[(\text{FSO}_2)_3\text{C}]^-$, $[\text{R}^1\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^F\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_y\text{F}_{6-y}]^-$, $[\text{R}^1_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^1\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{R}^F_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{R}^F\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{BF}_{4-z}\text{R}^F_z]^-$, $[\text{BF}_{4-z}(\text{CN})_z]^-$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{OR}^1)_4]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[(\text{CN}_3)\text{C}]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{SCN}]^-$ und $[\text{NO}_3]^-$ ausgewählt wird,

worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

worin die Substituenten R^1 jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen, gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R^1 teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei die Substituenten R^1 paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte

Kohlenstoffatome des Substituenten R^1 , die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -

PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und die Variablen

n 1 bis 20,

m 0, 1, 2 oder 3,

y 0, 1, 2, 3 oder 4 und

z 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass A⁻ aus der Gruppe

[CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [(CN)₃C]⁻,

[CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻,

[CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻,

[(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻,

[(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻,

[CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻,

[P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻,

[P(C₃F₇)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)₂F₄]⁻, [(C₂F₅)₂P(O)O]⁻, [(C₂F₅)P(O)O₂]²⁻,

[P(C₆F₅)₂F₄]⁻, [(CH₃)₂P(O)O]⁻, [CH₃P(O)O₂]²⁻, [(CF₃)₂P(O)O]⁻,

[CF₃P(O)O₂]²⁻, [BF₄]⁻, [BF₃(CF₃)]⁻, [BF₂(C₂F₅)₂]⁻, [BF₃(C₂F₅)]⁻,

[BF₂(CF₃)₂]⁻, [B(C₂F₅)₄]⁻, [BF₃(CN)]⁻, [BF₂(CN)₂]⁻, [B(CN)₄]⁻, [B(OCH₃)₄]⁻,

[B(CF₃)₄]⁻, [B(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂]⁻, [B(O₂C₂H₄)₂]⁻, [B(O₂C₂H₂)₂]⁻,

[B(O₂C₆H₄)₂]⁻, [N(CN)₂]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [ClO₄]⁻, [SiF₆]⁻, [SCN]⁻

oder [NO₃]⁻ ausgewählt wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Dihalogenverbindungen der Formel (2) nach Anspruch 1 der Substituent X Fluor oder Chlor bedeutet.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen der Formel (5) nach Anspruch 1 der Substituent R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von Wasserstoff,
5 geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, hat.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens in Wasser durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von 0° bis 150°C durchgeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Stufe des Verfahrens in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von -50° bis 150°C durchgeführt wird.
- 30 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei

einer Temperatur durchgeführt wird, bei der mindestens eine Komponente flüssig ist.

5 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

10 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von -50° bis 150°C durchgeführt wird.

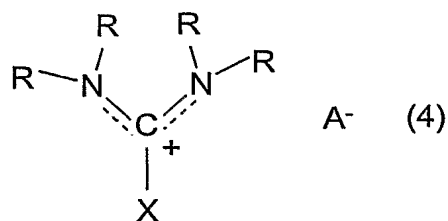
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens in Wasser durchgeführt wird.

15

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und 14, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Schritt des Verfahrens bei Temperaturen von 0° bis 150°C durchgeführt wird.

20

16. Verbindungen der Formel (4),



25

worin die Substituenten R jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

Wasserstoff,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

30

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, welches mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, haben,

wobei ein oder mehrere Substituenten R teilweise oder vollständig durch Halogen oder teilweise durch CN oder NO₂ substituiert sein können und Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

5 wobei bis zu vier Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können und wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome eines oder mehrerer Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O-, und -P(R')₂=N- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet,

15 X F, Cl oder Br bedeutet mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R gleichzeitig Wasserstoff sind und

A⁻ aus der Gruppe

20 [R¹OSO₃]⁻, [R¹SO₃]⁻, [R^FSO₃]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)₂N]⁻, [(R^FSO₂)(R^FCO)N]⁻, [(R^FSO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [R¹CH₂C(O)O]⁻, [R^FC(O)O]⁻, [P(C_nF_{2n+1-m}H_m)_yF_{6-y}]⁻, [P(C₆F₅)_yF_{6-y}]⁻, [R¹₂P(O)O]⁻, [R¹P(O)O₂]²⁻, [R^F₂P(O)O]⁻, [R^FP(O)O₂]²⁻, [BF_{4-z}R^F_z]⁻, [BF_{4-z}(CN)_z]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(OR¹)₄]⁻, [N(CN)₂]⁻, [(CN₃)C]⁻, [N(CF₃)₂]⁻, [HSO₄]⁻, [SiF₆]²⁻, [ClO₄]⁻, [SCN]⁻ und [NO₃]⁻ ausgewählt wird,

25 wobei [CF₃SO₃]⁻ ausgenommen ist und worin die Substituenten R^F jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung von

perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

30 perfluoriertes und geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,

perfluoriertes und gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, das mit Perfluoralkylgruppen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R^F paarweise durch Einfach- oder

Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte

Kohlenstoffatome des Substituenten R^F , die nicht α -ständig zu dem

Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen,

ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -N=, -N=N-, -

NR'-, -PR'- und -P(O)R'- ersetzt sein können oder eine Endgruppe R'-O-

SO₂- oder R'-O-C(O)- besitzen können, wobei R' nicht fluoriertes,

teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder

teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes

oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter

Heterocyclus bedeutet,

worin die Substituenten R^1 jeweils unabhängig voneinander die

Bedeutung von

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer

oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer

oder mehreren Dreifachbindungen,

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-

Atomen, das durch Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein

kann,

wobei die Substituenten R^1 teilweise durch CN, NO₂ oder Halogen

substituiert sein können und

Halogen F, Cl, Br oder I bedeutet,

wobei die Substituenten R^1 paarweise durch Einfach- oder

Doppelbindung miteinander verbunden sein können und

wobei ein Kohlenstoffatom oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R^1 , die nicht α -ständig zum Heteroatom stehen, durch Atome und/oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -SO₃-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PR'-, -P(O)R'-, P(O)R'O-, OP(O)R'O-, -PR'₂=N-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -SO₂NH- oder -SO₂NR'- ersetzt sein können, wobei R' nicht fluoriertes, teilweise oder perfluoriertes Alkyl mit 1-6 C-Atomen, gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus bedeutet und die Variablen

n 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3,
y 1, 2, 3 oder 4 und
z 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

17. Verbindungen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten R Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, dass nicht alle vier Substituenten R Wasserstoff sind oder mindestens zwei Substituenten R miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verbunden sind, so dass ein monocyclisches Kation entsteht und das Gegenanion A⁻

[CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [(CN)₃C]⁻, [CH₃SO₃]⁻, [C₈H₁₇SO₃]⁻, [CH₃C₆H₄SO₃]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [C₂H₅SO₃]⁻, [CF₃CF₂SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)(CF₃CO)N]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [(CF₃SO₂)₃C]⁻, [(C₂F₅SO₂)₃C]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [CH₃C(O)O]⁻, [C₂H₅C(O)O]⁻, [CF₃C(O)O]⁻, [CF₃CF₂C(O)O]⁻, [PF₆]⁻, [P(C₂F₅)₃F₃]⁻, [P(C₄F₉)₃F₃]⁻, [P(CF₃)₃F₃]⁻, [P(C₂F₄H)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₂F₃H₂)₃F₃]⁻, [P(C₂F₅)(CF₃)₂F₃]⁻, [P(C₆F₅)₃F₃]⁻, [P(C₃F₇)₃F₃]⁻,

$[\text{P}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{F}_4]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_4]^-$,
 $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$, $[\text{CF}_3\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$,
 $[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]^-$, $[\text{BF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$, $[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{B}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$,
 $[\text{BF}_3(\text{CN})]^-$, $[\text{BF}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]^-$, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,
5 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]^-$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2]^-$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$,
 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{SiF}_6]^-$, $[\text{SCN}]^-$ oder $[\text{NO}_3]^-$
bedeutet.

10

15

20

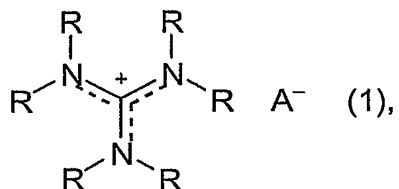
25

30

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Guanidinium-Salzen der Formel (1)

5



10

wobei die Substituenten R eine in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und A⁻ ein Sulfonat, Alkyl- oder Aryl-Sulfat, Hydrogensulfat, Imid, Methanid, Carboxylat, Phosphat, Phosphinat, Phosphonat, Borat, Thiocyanat, Perchlorat, Fluorsilikat oder Nitrat ist, sowie Zwischenverbindungen aus diesem Verfahren.

15

20

25

30